

## METHOD FOR GROWING N TYPE NITRIDE SEMICONDUCTOR

Patent Number: JP9148247

Publication date: 1997-06-06

Inventor(s): NAGAHAMA SHINICHI; IWASA SHIGETO; NAKAMURA SHUJI

Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD

Requested Patent:  JP9148247

Application Number: JP19950305279 19951124

Priority Number(s):

IPC Classification: H01L21/20 ; H01L21/203 ; H01L21/205 ; H01L33/00 ; H01S3/18

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for growing an N type clad layer composed of a nitride semiconductor layer containing Al with good film quality and a thick film when making a laser diode(LD) composed of a nitride semiconductor.

**SOLUTION:** On a first N type layer 3 composed of an N type nitride semiconductor containing at least Al or an N type GaN, a second N type layer 4 composed of an N type nitride semiconductor containing at least In is grown, and on the second N type layer 4, a third N type layer 5 composed of the N type nitride semiconductor containing at least Al is grown. Thereby, the third N type layer 5 can be grown with a thick film without cracks.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-148247

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int.Cl.*	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L	21/20		H 01 L	21/20
	21/203			21/203
	21/205			21/205
	33/00			33/00
H 01 S	3/18		H 01 S	3/18
			審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)	

(21) 出願番号 特願平7-305279

(22) 出願日 平成7年(1995)11月24日

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 長瀬 慎一

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化  
学工業株式会社内

(72) 発明者 岩佐 成人

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化  
学工業株式会社内

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化  
学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 n型窒化物半導体の成長方法

## (57) 【要約】

【目的】 窒化物半導体よりなるレーザダイオード (L D) を作製するにあたり、 A 1 を含む窒化物半導体層よりなる n 型クラッド層を膜質良く、厚膜で成長できる方法を提供する。

【構成】 少なくとも A 1 を含む n 型窒化物半導体、若しくは n 型 G a N よりなる第一の n 型層の上に、少なくとも I n を含む n 型窒化物半導体よりなる第二の n 型層を成長させ、第二の n 型層の上に少なくとも A 1 を含む n 型窒化物半導体よりなる第三の n 型層を成長させることにより、第三の n 型層にクラックが入らず厚膜で成長できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともAlを含むn型窒化物半導体、若しくはn型GaNよりなる第一のn型層の上に、少なくともInを含むn型窒化物半導体よりなる第二のn型層を成長させ、第二のn型層の上に少なくともAlを含むn型窒化物半導体よりなる第三のn型層を成長させることを特徴とするn型窒化物半導体の成長方法。

【請求項2】前記第二のn型層の膜厚が100オングストローム以上、0.5μm以下であることを特徴とする請求項1に記載のn型窒化物半導体層の成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はn型窒化物半導体( $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ,  $0 \leq x, 0 \leq y, x+y \leq 1$ )の成長方法に係り、特にAlを含むn型の窒化物半導体層の成長方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$  ( $0 \leq x, 0 \leq y, x+y \leq 1$ )で示される窒化物半導体はMOVPE(有機金属気相成長法)、MBE(分子線ビーム気相成長法)、HDVPE(ハライド気相成長法)等の気相成長法を用いて基板上にエピタキシャル成長されている。またこの半導体材料は直接遷移型の広ワイドギャップ半導体であるため、紫外から赤色までの発光素子の材料として知られており、最近この材料で高輝度な青色LED、緑色LEDが実現され、次の目標としてレーザダイオード(LD)の実現が望まれている。

【0003】LDでは活性層が屈折率差の大きいn型とp型のクラッド層で挟まれたダブルヘテロ構造が採用される。窒化物半導体でLDを作製する際、例えば $InGaN$ を活性層とするダブルヘテロ構造を実現する場合は、n型、p型のクラッド層をGaN、AlGaN等として、 $InGaN$ 活性層と屈折率差の大きい材料を成長させる必要がある。特にn型のクラッド層はそのクラッド層の上に活性層、及びp型クラッド層を成長させなければならぬため、膜質に優れた結晶を成長させる必要がある。n型クラッド層にクラック、凹凸等の欠陥が発生すると、その上に成長する活性層、p型クラッド層が結晶性良く成長できず、素子作製ができない状態となる。

【0004】またLDの場合、LEDと異なりクラッド層で活性層の光を閉じ込めるため、クラッド層に例えば0.1μm以上の厚膜を必要とする。しかしながらAlを含む窒化物半導体は結晶成長方法が非常に難しく、厚膜を形成すると結晶中にクラックが入りやすいという性質がある。例えばGaN層、AlGaN層の上に直接AlGaN層を厚膜で成長させるのは非常に困難である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】窒化物半導体よりなるLDを実現する場合、まずクラッド層の上に成長させる

窒化物半導体層を結晶性良く成長させるために、Alを含む窒化物半導体層よりなるクラッド層を膜質良く成長させる必要がある。さらにそのクラッド層を光閉じ込め、光ガイド層として作用させるには例えば0.1μm以上の厚膜で成長させる必要がある。

【0006】従って本発明はこのような事情を鑑みて成されたものであって、その目的とするところは、窒化物半導体よりなるLDを作製するにあたり、Alを含む窒化物半導体層よりなるn型クラッド層を膜質良く、厚膜で成長できる方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のn型窒化物半導体の成長方法は、少なくともAlを含むn型窒化物半導体、若しくはn型GaNよりなる第一のn型層の上に、少なくともInを含むn型窒化物半導体よりなる第二のn型層を成長させ、第二のn型層の上に少なくともAlを含むn型窒化物半導体よりなる第三のn型層を成長させることを特徴とする。

【0008】さらに本発明は前記第二のn型層の膜厚が100オングストローム以上、0.5μm以下であることを特徴とする。

【0009】本発明の方法において、第一のn型層は $Al_xGa_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ )の三元混晶又は二元混晶とする方が結晶性の良いものが得られる。またこの第一のn型層は基板の上に成長することが望ましい。基板にはサファイア( $Al_2O_3$ )、スピネル $111$ 面( $MgAl_2O_4$ )、SiC、MgO、Si、ZnO等の単結晶よりなる従来より知られている基板が用いられる。さらに、基板の上にGaN、AlN、AlGaNよりなるバッファ層を成長させてもよい。特に第一のn型層にAlGaNを成長させる場合にはバッファ層を成長させると、結晶性が良くなる。このバッファ層を成長させることにより、基板の上に成長させる第一のn型層の結晶性が良くなることが知られているが、成長方法、基板の種類等によりバッファ層が成長されない場合もある。

【0010】第二のn型層は $In_yGa_{1-y}N$  ( $0 < y \leq 1$ )の三元混晶又は二元混晶とする方が結晶性の良いものが得られる。この第二のn型層は第一のn型層の上に成長させることにより結晶性良く成長させることができる。第二のn型層の成長方法に関しては、例えば我々が先に出願した特開平6-209121号公報に記載されている。第二のn型層は100オングストローム以上、0.5μm以下の膜厚で成長させることができやすく、100オングストロームよりも薄いと前記のようにバッファ層として作用しにくく、0.5μmよりも厚いと、結晶自体が黒変する傾向にある。

【0011】次に第三のn型層も $Al_zGa_{1-z}N$  ( $0 < z \leq 1$ )の三元混晶又は二元混晶とする方が結晶性の良いものが得られる。第三のn型層は例えば0.1μm以上の厚膜で成長させても、あるいはLDのクラッド層と

して使用する際に $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚膜で成長させても、結晶中にクラックが入ることなく膜質良く成長できる。

【0012】なお窒化物半導体層はノンドープ（何もドープしない状態）でもn型となる性質があるが、Si、Ge、Sn等のドナー不純物を結晶成長中にドープすることにより、キャリア濃度が大きい好ましいn型を得ることができる。

#### 【0013】

【作用】本発明の方法では第二のn型層がバッファ層として作用する。つまり、第一のn型層の上に、直接第三のn型層を成長させると、第三のn型層は非常にクラックが入りやすい状態となる。そこでInを含む窒化物半導体よりなる第二のn型層を第一のn型層の上に成長させることにより、第二のn型層がバッファ層となり第三のn型層にクラックが入るのを防止することができる。しかも第三のn型層を厚膜で成長させても、第二のn型層が存在するために膜質良く成長できる。

#### 【0014】

【実施例】以下、MOVPE法を用いた本発明の成長法を説明するが、本発明の方法はMOVPE法だけではなく、MBE、HDVPE法等の窒化物半導体をエピタキシャル成長させる他の方法にも適用できることは云うまでもない。

【0015】【実施例1】よく洗浄されたサファイア基板(0001)をMOVPE装置の反応容器内に設置した後、原料ガスにTMG(トリメチルガリウム)と、アンモニアを用い、温度500℃でサファイア基板の表面にGaNよりなるバッファ層を200オングストロームの膜厚で成長させた。このバッファ層は他にAlN、AlGaN等を成長させることも可能である。

【0016】続いて温度を1050℃に上げ、原料ガスにTMG、アンモニア、ドナー不純物としてSiH<sub>4</sub>(シラン)ガスを用いて、SiドープGaNよりなる第一のn型層を4μmの膜厚で成長させた。

【0017】次に温度を750℃まで下げ、原料ガスにTEG、TMI(トリメチルインジウム)、アンモニア、不純物ガスにシランガスを用い、SiドープIn0.1Ga0.9Nよりなる第二のn型層を200オングストロームの膜厚で成長させた。

【0018】続いて、温度を1050℃にして、原料ガスにTEG、TMA(トリメチルアルミニウム)、アンモニア、不純物ガスにシランガスを用いて、Siドープn型Al0.3Ga0.7Nよりなる第三のn型層を0.5μmの膜厚で成長させた。

【0019】このようにして得られたウェーハを反応容器から取り出し、第三のn型層の表面を顕微鏡観察したところ、クラックは全く発生しておらず、また鏡面均一な面が得られていた。さらに第三のn型層のX線ロッシングカーブの半値幅を測定したところ、2分であり、非

常に結晶性の良いものが得られていることが分かった。

【0020】【実施例2】第一のn型層を成長させる際、原料ガスにTMAを添加してSiドープAlGaN層を成長させる他は実施例1と同様にして第三のn型層まで成長させたところ、実施例1と同じく第三のn型層の表面にクラックは発生せず、鏡面均一の結晶面が得られていた。なお、X線ロッシングカーブの半値幅は4分であり、第一のn型層をAl0.1Ga0.9Nとしたために第三のn型層の結晶性がやや悪くなっていた。

10 【0021】【実施例3】図1は本発明の方法により得られたレーザ素子の構造を示す断面図であり、この実施例はこの図を参照して説明する。

【0022】サファイア基板1の上に実施例1と同様にして200オングストロームの膜厚のGaNよりなるバッファ層2を成長させた。

【0023】次に実施例1と同様にしてバッファ層2の上にSiドープGaNよりなる第一のn型層3を4μmの膜厚で成長させた。この第一のn型層3は電極を形成すべきn型コンタクト層として作用する。特にn型のコンタクト層をGaNとすることにより、キャリア濃度が高い層が得られ、負電極と良好なオーム接続を得ることができる。

【0024】次に実施例1と同様にして、第一のn型層3の上にSiドープn型In0.1Ga0.9Nよりなる第二のn型層4を500オングストロームの膜厚で成長させた。

【0025】次に実施例1と同様にして、第二のn型層4の上にSiドープn型Al0.3Ga0.7Nよりなる第三のn型層5を0.5μmの膜厚で成長させた。この第三のn型層5は、LDの場合光閉じ込め層として作用し、0.1μm～1μmの膜厚で成長させることが望ましい。

【0026】続いて、原料ガスにTMG、アンモニア、不純物ガスにシランガスを用い、Siドープn型GaNよりなる第四のn型層6を500オングストロームの膜厚で成長させた。この第四のn型層6は、LDの場合光ガイド層として作用し、通常100オングストローム～1μmの膜厚で成長させることができ、GaNの他にInGaN等のInを含むn型窒化物半導体で成長させることもでき、特にInGaN、GaNとすることにより次の活性層を量子井戸構造とすることが可能になる。

【0027】次に原料ガスにTMG、TMI、アンモニアを用いて活性層7を成長させた。活性層7は温度を750℃に保持して、まずノンドープIn0.2Ga0.8Nよりなる井戸層を25オングストロームの膜厚で成長させる。次にTMIのモル比を変化させて、ノンドープIn0.01Ga0.95Nよりなる障壁層を50オングストロームの膜厚で成長させる。この操作を13回繰り返し、最後に井戸層を成長させ総膜厚0.1μmの多重量子

50

井戸構造よりなる活性層7を成長させた。井戸層の好ましい膜厚は100オングストローム以下、障壁層は150オングストローム以下の膜厚で成長することにより、井戸層、障壁層が弾性的に変形して結晶欠陥が少なくなり、素子の出力が飛躍的に向上するので、レーザ発振が可能となる。さらに井戸層はInGaN等のInGaNを含む窒化物半導体、障壁層はGaN、InGaN等で構成することが望ましく、特に井戸層、障壁層ともInGaNとすると、成長温度が一定に保持できるので生産技術上非常に好ましい。

【0028】活性層7成長後、温度を1050℃にしてTMG、TMA、アンモニア、アクセプター不純物源としてCp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mgドープp型A10.2Ga0.8Nよりなる第一のp型層8を100オングストロームの膜厚で成長させた。この第一のp型層8はは0.1μm以下の膜厚で成長されることにより、InGaNよりなる活性層が分解するのを防止するキャップ層としての作用があり、また活性層の上にAlを含むp型窒化物半導体よりなる第一のp型層を成長させることにより、発光出力が向上する。またp型窒化物半導体層はZn、Mg、Cd、Ca、Be、C等のアクセプター不純物を成長中にドープすることにより得られるが、その中でもMgが最も好ましいp型特性を示す。さらに、アクセプター不純物をドープした後、不活性ガス雰囲気中で400℃以上のアニーリングを行うとさらに好ましいp型が得られる。

【0029】次に温度を1050℃に保持しながら、TMG、アンモニア、Cp2Mgを用いMgドープp型GaNよりなる第二のp型層9を500オングストロームの膜厚で成長させた。この第二のp型層9はLDの場合、光ガイド層として作用し、通常100オングストローム～1μmの膜厚で成長させることができ、GaN

の他にInGaN等のInを含むp型窒化物半導体で成長させることもでき、特にInGaN、GaNとすることにより次のAlを含む第三のp型層10を結晶性良く成長できる。

【0030】統いて、TMG、TMA、アンモニア、Cp2Mgを用いてMgドープA10.3Ga0.7Nよりなる第三のp型層10を0.5μmの膜厚で成長させた。この第三のp型層10はLDの場合、光閉じ込め層として作用し、0.1μm～1μmの膜厚で成長させることができ、AlGaNのようなAlを含むp型窒化物半導体とすることにより、好ましく光閉じ込め層として作用する。

【0031】統いて、TMG、アンモニア、Cp2Mgを用い、Mgドープp型GaNよりなるp型コンタクト層11を0.5μmの膜厚で成長させた。このp型コン

タクト層はMgを含むGaNとすると、最もキャリア濃度の高いp型層が得られて、正電極の材料と良好なオミック接触が得られる。

【0032】以上のようにして窒化物半導体を積層したウェーハを反応容器から取り出し、図1に示すように最上層のp型コンタクト層11より選択エッチングを行い、n型コンタクト層3の表面を露出させ、露出したn型コンタクト層3と、p型コンタクト層11の表面にそれぞれストライプ状の電極を形成した後、ストライプ状の電極に直交する方向から、さらにエッチングを行い垂直なエッチング端面を形成して、そのエッチング面に常法に従って反射鏡を形成して共振面とした。共振面側から見たレーザ素子の断面図が図1に示す断面図である。このレーザ素子をヒートシンクに設置し、LDとしたところ、非常に優れた結晶が積層できていたため、常温において、しきい値電流密度4.0kA/cm<sup>2</sup>で発光波長410nm、半値幅2nmのレーザ発振を示した。

### 【0033】

【発明の効果】以上説明したように本発明の方法によりAlを含むn型窒化物半導体が結晶性良く、しかも厚膜で成長できるので、Alを含む窒化物半導体を光閉じ込め層、光ガイド層のように、活性層と屈折率差の大きいクラッド層にすることができ、LDを実現することができる。しかも結晶性良く成長できるため、n型層の上に成長させる活性層、p型クラッド層等の結晶性も良くなるために、容易にレーザ発振する。特に本発明の方法による第三のn型層を利用すると、実施例に示すように、結晶性の良い多重量子井戸構造の活性層が成長できるためLDの発振が可能となる。このように本発明の方法でLDが実現されたことは、短波長半導体レーザを実用化するうえにおいて、非常にその利用価値は大きい。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例によるLDの構造を示す模式断面図。

### 【符号の説明】

- 1・・・基板
- 2・・・GaNバッファ層
- 3・・・n型GaN（第一のn型層、兼n型コンタクト層）
- 4・・・n型InGaN（第二のn型層）
- 5・・・n型AlGaN（第三のn型層）
- 6・・・n型GaN（第四のn型層）
- 7・・・活性層
- 8・・・p型AlGaN（第一のp型層）
- 9・・・p型GaN（第二のp型層）
- 10・・・p型AlGaN（第三のp型層）
- 11・・・p型GaN（p型コンタクト層）

【図1】

